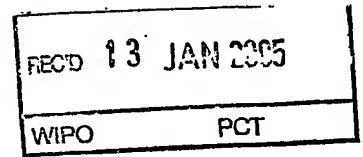


17.11.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 1 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 3 5 5 0 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 3 5 5 0 1]

出 願 人 独 立 行 政 法 人 物 質 ・ 材 料 研 究 機 構
Applicant(s):

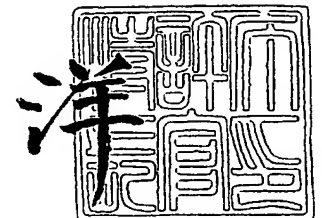


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 03-MS-228
【提出日】 平成16年 2月12日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01S 3/16
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研
 究機構内
 【氏名】 渡邊 賢司
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研
 究機構内
 【氏名】 谷口 尚
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研
 究機構内
 【氏名】 神田 久生
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研
 究機構内
 【氏名】 小泉 聡
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研
 究機構内
 【氏名】 片桐 雅之
【特許出願人】
 【識別番号】 301023238
 【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構
 【代表者】 岸 輝雄
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

電子線照射によって励起され深紫外領域の波長の光を発生する、高純度六方晶窒化ホウ素からなる深紫外固体発光素子。

【請求項 2】

該発生する深紫外領域の波長の光が、215 nm をピークとする単峰性の高輝度光である、請求項 1 に記載の深紫外固体発光素子。

【請求項 3】

高純度六方晶窒化ホウ素を直接型半導体固体発光素子として使用し、これに励起源として電子線照射装置を組み合わせることによって、深紫外領域の波長のレーザ光を発振させることを特徴とする、深紫外固体レーザ。

【請求項 4】

該発振する深紫外領域の光が、215 nm をピークとする単峰性の高輝度レーザ光である、請求項 3 に記載の深紫外固体レーザ。

【書類名】明細書

【発明の名称】深紫外線固体発光素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、波長215nm近傍に高強度発光波長を有する固体発光素子、およびこの素子を用いてなる固体レーザに関する。

【背景技術】

【0002】

高輝度紫外線発光素子の開発は、近年窒化ガリウムおよびその固溶体を始め、種々の材料によって、発光波長300nm台の発光素子が提案され（非特許文献1参照）、実用化に向けて開発が進められている。これら固体発光素子の発光波長の短波長化は、記録媒体への書き込みの高密度化等を始めとして、多くの需要があり、現在までのところ200nm台の発光素子材料としてダイヤモンド、立方晶窒化ホウ素ならびに窒化アルミニウムが候補として挙げられ、応用に向けた研究が進められている（非特許文献2、3、4参照）。

【0003】

短波長領域の高輝度発光素子を探索する上では、広いバンドギャップを有すること、化学的に安定であること、望ましくは直接遷移型の半導体であることなどが重要な要因として挙げられる。上記の条件を満たす物質は、いくつか候補に挙がってはいるものの、実際的にはこれまで窒化アルミニウムのみが知られていたにすぎない。しかしながら、窒化アルミニウムは、不純物制御および結晶性制御に技術的困難が伴う点で問題があり、デバイス応用化への研究は進んでいるとはいいがたいものであった。そのため、実際上進められているものは、例えば次世代光ディスク用のデバイス等として開発が進められている青紫色半導体レーザは、幾層も接合したpn構造またはpin構造等の極めて複雑で困難な構造設計による半導体発光素子による方向で研究開発が進められているのが実情であり、そのため極めてコストのかかるプロセスに依存せざるを得ないものである。

【0004】

【非特許文献1】Iwaya, M et al, "High-power UV-light-emitting diode on sapphire" Japanese Journal of Applied Physics Part1-Regular Papers Short Notes & Review Papers 42, 400 (2003).

【非特許文献2】S. Koizumi, K. Watanabe, M. Hasegawa, H. Kanda, "Ultraviolet emission from a diamond pn junction", Science, 292, p. 1899 (2001)

【非特許文献3】Taniguchi, T, et al, "Ultraviolet light emission from self-organized p-n domains in cubic boron nitride bulk single crystals grown under high pressure", Applied Physics Letters vol. 81, p. 4145, (2002).

【非特許文献4】Orton, J. W. & Foxon, C. T. "Group III nitride semiconductors for short wavelength light-emitting devices." Reports on Progress in Physics 61, 1 (1998).

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明はこのような状況に鑑み、素材自体の特性として深紫外領域で高輝度発光する直

接型半導体発光素子を開発し、上記複雑な接合構造に依拠して進められている発光システムに比して格段にコストのかからないレーザ素子を提供しようというものである。そのため本発明者らにおいては、上記の条件を満たす物質を、探索したところ、後述実施例で示すように本発明者らグループにおいて開発し、合成した高純度六方晶窒化ホウ素がバンドギャップ 5.971 eV (207.6 nm) をもつ直接型半導体発光特性を有し、このような条件を満たす物質であることが明らかにされた。その発光現象は、上記高純度六方晶窒化ホウ素試料に電子線を照射しただけで、深紫外領域で効率よく発光すること、その発光波長は、215 nm をピークとする単峰性の高輝度発光特性を有することが明らかにされた。本発明は、これらの知見に基づいてなされたものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

すなわち、上記知見から、本発明で解決手段として講じた構成は、高純度六方晶窒化ホウ素に電子線を照射し、該素子を電子線によって励起し、この素子から深紫外線を直接発光させるものであり、高純度六方晶窒化ホウ素をいわゆる直接型半導体発光素子として使用するものであり、励起源として電子線を使用してなるものである。その構成は、以下(1)ないし(4)に記載するとおりである。これによって、複雑な接合構造、複雑な設計構造によらない、直接型半導体結晶による深紫外領域の光を発振する深紫外固体発光素子、および深紫外固体レーザを提供することに成功したものである。

【0007】

- (1) 電子線照射によって励起され深紫外領域の波長の光を発生する、高純度六方晶窒化ホウ素からなる深紫外固体発光素子。
- (2) 該発生する深紫外領域の波長の光が、215 nm をピークとする単峰性の高輝度光である、前記(1)項に記載の深紫外固体発光素子。
- (3) 高純度六方晶窒化ホウ素を直接型半導体固体発光素子として使用し、これに励起源として電子線照射装置を組み合わせることにによって、深紫外領域の波長のレーザ光を発振させることを特徴とする、深紫外固体レーザ。
- (4) 該発振する深紫外領域の光が、215 nm をピークとする単峰性の高輝度レーザ光である、前記(3)項に記載の深紫外固体レーザ。

【発明の効果】

【0008】

本発明は、高純度六方晶窒化ホウ素単結晶を使用することにより、複雑な半導体伝導性制御を行うことなく、また複雑なデバイス構造(p n 構造または p i n 構造)を作ることなく、容易に深紫外領域 215 nm の固体発光素子、深紫外固体レーザを得ることに成功したものである。本発明によってこれまで困難であった 200 nm 近辺の発振波長をもつ小型固体発光素子および小型固体レーザの実現が可能となるもので、その意義は極めて大きい。小型の深紫外線固体発光素子および固体レーザの利用範囲は、半導体分野(フォトリソグラフィの高細密化)、情報分野(次世代大容量光ディスク)、医療、生体分野(眼科治療、DNA 切断など)、環境分野(殺菌等)など多岐にわたり、そこから得られる利益は計り知れない。

【0009】

上記した特有な構成による本発明のレーザシステム、発光システムは全く新しいレーザシステム、発光システムであり、新規であり、該当する先行論文はない。ただし、非特許文献5には、固体発光素子に励起光線を照射し、短波長レーザを発振させるシステムについて紹介した記載があり、一部本発明と相共通したところがある。しかしながら、そこに記載されて固体発光素子とこれを用いた短波長レーザシステムは、酸化亜鉛を用いるものである。すなわち、酸化亜鉛をレーザ活性媒質とし、平行平板を作製し、He-Cdレーザにより光励起を行うことにより波長 368 nm 近傍でレーザ発振をさせているものである。このシステムによって得られる波長は、368 nm と長く、また試料温度が 2 K での発振であること、またレーザ励起のため実用上は、この波長よりも紫外領域の励起用光源を必要とするなどの点で問題を含み、電子線を照射するシステムによる本発明とは本質的

に異なるものであることは云うまでもない。

【0010】

【非特許文献5】Solid State Communication vol. 99、p. 873～875ページ(1996)

【実施例】

【0011】

以下、本発明を図面、実施例に基づいて具体的に説明する。すなわち、加速した電子により励起された六方晶窒化ホウ素単結晶による波長215 nmの固体レーザ素子を実現する例を説明する。ただし、これらはあくまでも本発明を容易に理解するための一助として開示するものであって、本発明はこれに限るものではない。以下の説明中で述べる使用材料および、不純物濃度、膜厚などの数値的条件は、あくまでも一つの実施例にすぎず、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0012】

実施例：高純度結晶試料作製準備工程

本発明の実施例で使用する高純度六方晶窒化ホウ素は、以下に記載するプロセスによって調製した。

まず、真空中で1500℃、窒素気流中で2000℃の熱処理による脱酸素処理を施した六方晶窒化ホウ素焼結体(粒径約0.5 μm)を準備し、これをホウ窒化バリウム溶媒とともに高压容器内のモリブデンカプセルに充填した。

その際、これらの溶媒の調整並びに試料のカプセルへの充填は、すべて乾燥窒素雰囲気中で行った。充填後、高压反応容器をベルト型超高压力発生装置に設置し、2.5万気圧、1700℃の圧力、温度条件で20時間処理した。昇温速度は適宜設定し、例えば50℃/分程度で実施することができる。高温高压処理後、適宜冷却速度で冷却する。冷却速度は強制冷却によって例えば500℃/分程度で実施することができるが、これに限定されない。冷却後、除圧し試料を圧力容器内のモリブデンカプセルと共に回収し、機械的又は化学処理(塩酸-硝酸混液)によりモリブデンカプセルを除去し試料を回収した。無色、透明で六角柱状の結晶(1～3 mm程度)が得られ、光学顕微鏡観察、SEM観察、X線回折等による相の同定、ならびに光学的特性の評価(透過率、カソードルミネッセンス)を行った。

【0013】

その結果、結晶粒子のX線回折図形より、結晶はhBN単相であることが確かめられた。カソードルミネッセンス観察では図1に示すように室温において波長215 nm近傍に単峰性の高輝度の紫外線発光が、また、図2に示すように温度83 Kにおいて210 nmから235 nmにおいて紫外線発光スペクトル(図中↑で示す)が観測された。

光吸収測定では、波長2500 nmから200 nm近傍にかけて高い透過率を示し、図2に示すように温度8 Kにおいて波長208 nmと213 nmに光吸収構造(図中↓で示す)が観測された。

【0014】

実施例1；

次に前記調製手段によって得られた高純度六方晶窒化ホウ素結晶試料を用いた場合のレーザ発振動作について説明する。

先ず、六方晶窒化ホウ素のc面の劈開性を利用して例えば数十ミクロン程度の厚みをもつ両面を劈開した平行平板を作製することにより、平行平板表裏からなるファブリペローエタロンを形成した。図8は、この平行平板を電子顕微鏡の加速電子線を利用して深紫外固体レーザ素子を組み立てたものである。同図中、1. LaB₆フィラメント式電子銃から6. 電子線対物レンズまでからなる電子顕微鏡を利用し、すなわち、LaB₆フィラメント、電子加速、集束機能を利用して、加速電子線を例えば20 keV程度を860 mA/cm²程度の密度で該試料のc面に入射させ、試料からの発光を7. 楕円ミラーで集め9. 分光器で解析した。その結果、電子線により励起された試料から紫外レーザ発光が215 nmの領域の波長を中心として生じることが明らかにされた。図3は、このときのレ

ーザスペクトルで、厚さ10ミクロン程度の平行平板試料のc面からのものである。図3に示されるように、215nm近辺を中心とする発光に細かい櫛の歯状の先鋭なスペクトル構造が現れた。これらの櫛の歯状のスペクトル構造は、平行平板表裏からなるファブリペローエタロンの縦モードが、電子線により励起された六方晶窒化ホウ素の誘導放出による光増幅を受けていることを示すものであり、レーザ発振動作を起こしていることいることが明らかにされた。

【0015】

実施例2；

実施例1と同様劈開性を利用して厚さ約6ミクロン程度の平行平板試料を準備し、同様の発振、測定を行った。図4、図5はその測定結果を示すものである。これらの図によると、劈開性の不完全性から電子ビーム密度に関するレーザしきい値が高くなりレーザ発振動作と発光動作のしきい値が観測された。図5に示されるように、電子ビーム密度（励起電流）を大きくしていくと、ある電子ビーム密度で発光出力が急激に大きくなることが示唆されている。また、図4の発光強度の大きいスペクトルから数えて1番目から4番目のスペクトルが、図5において発光出力が急激に大きくなる点に対応し、この図4の4本の発光スペクトルは図中↓で示される波長位置でファブリペローエタロンの縦モードの光増幅が観測されていることからレーザ発振状態であることがわかる。このようにレーザ発振しきい値を境にしてしきい値前では、紫外固体発光素子として使用可能であることが示されている。

【0016】

上述実施例においてはこの発明をレーザ発振動作に基づいて説明したが、この発明は上述の実施例に限られない。例えば、実施例：高純度結晶試料作製準備工程においてはホウ窒化バリウム溶媒を用いているが、ホウ窒化バリウムとホウ窒化リチウムを重量比1：1で混合した溶媒を用いても同様な波長215nmの高輝度発光が観測され、同様の効果を有することが確認されていることから、これを実施例1および2の試料に代えて用いてもよい。

【0017】

また、実施例：高純度結晶試料作製準備工程においてモリブデン反応容器を窒素気流中1気圧、1500℃、の圧力、温度条件で2時間処理とし、昇温速度は10℃/分程度、20℃/分程度で冷却し、機械的又は化学処理（塩酸？硝酸混液）によりモリブデンカプセルを除去すると、溶媒部分は一部、分解の様相を示しているが、hBN原料との界面で一部再結晶が見られることがある。これを酸処理により溶媒成分を除去、洗浄した後この再結晶部分を取り出しても析出するhBN原料との界面における再結晶でも同様な波長215nmの高輝度発光が観測できる効果を有するのでこれを実施例1および2に用いてもよい。

【0018】

さらにまた、上述の実施例1および2では、平行平板ファブリペローエタロンを利用したが、この平行板に代え図6に示されるような方形導波路形状を形成して、その両端面からの方形導波路内部への光反射による共振器構造を構成した試料を準備し、その横面等のレーザあるいは発光を取り出す面を含まない面より励起する方法がある。この方法によれば、電子励起する面とレーザ共振器の鏡を構成する面が異なるためにレーザ端面、励起部端面の汚れや素子面破損などのダメージを押さえることができ、なおかつ増幅領域を導波路全域にとることが出来る。また、光導波路形状を最適化することにより横モード、縦モードともにシングルモード発振も可能である。

【0019】

また、上述の実施例1および2では、加速された電子ビーム源としてLaB6フィラメントを用いているが、例えばカーボンナノチューブエミッターやダイヤモンドエミッタなどの小型陰極を利用することにより、素子サイズを大幅に小さくすることができる。

【0020】

上述の実施例1および2では波長215nmをピークとする発光バンドのレーザ発振お

よび発光について述べているが、上述の試料を冷却することによって得られる波長 210 nm から 235 nm の発光バンドについても図 7 のスペクトルで示されるようにそれぞれ縦モードのエネルギー位置で際立った発光強度の増加を示していることからわかるようにレーザ発振動作しており、これらのバンドをレーザとして利用することも可能である。

【0021】

実施例 1 では、電子ビーム条件として加速電圧 20 keV 程度電子密度 860 mA/cm² 程度としたが、レーザ発振はこの条件に拘束されるものではなく、構成するレーザ共振器の端面での光学的損失および導波路での光学的損失により決定されるべきものである。図 3 に示したスペクトルを示す試料では、例えば電子密度 0.2 mA/cm² でも、同様の発振動作が確認される。

【0022】

実施例 1 および 2 では、劈開面をそのままファブリペローエタロンの反射面として利用したが、劈開面に適当な金属 (Al、MgF₂) 等を蒸着することにより、高い反射率を得て共振器の Q 値を高め、しきい値を下げる効果が期待できる。

【0023】

また、上述実施例 1 および 2 では、固体レーザ素子を設計した場合について記載し、したがって開示した素子の設計は、窒化ホウ素単結晶の構造を光を共振させる構造に設計、設定する場合を示しているが、本発明は、このようなレーザ素子に留まらず、深紫外固体発光素子としての機能をも有するものであることは明らかである。従って、本発明は、レーザ素子以外の固体発光素子としての態様を含むものである。この場合、窒化ホウ素結晶は、レーザ素子のように特別の構造、共振構造に設定する必要はなく、単結晶を適宜の大きさ、形状にきり出して、これに電子線放射装置を組み合わせ、用いればよいことはいうまでもない。

【産業上の利用可能性】

【0024】

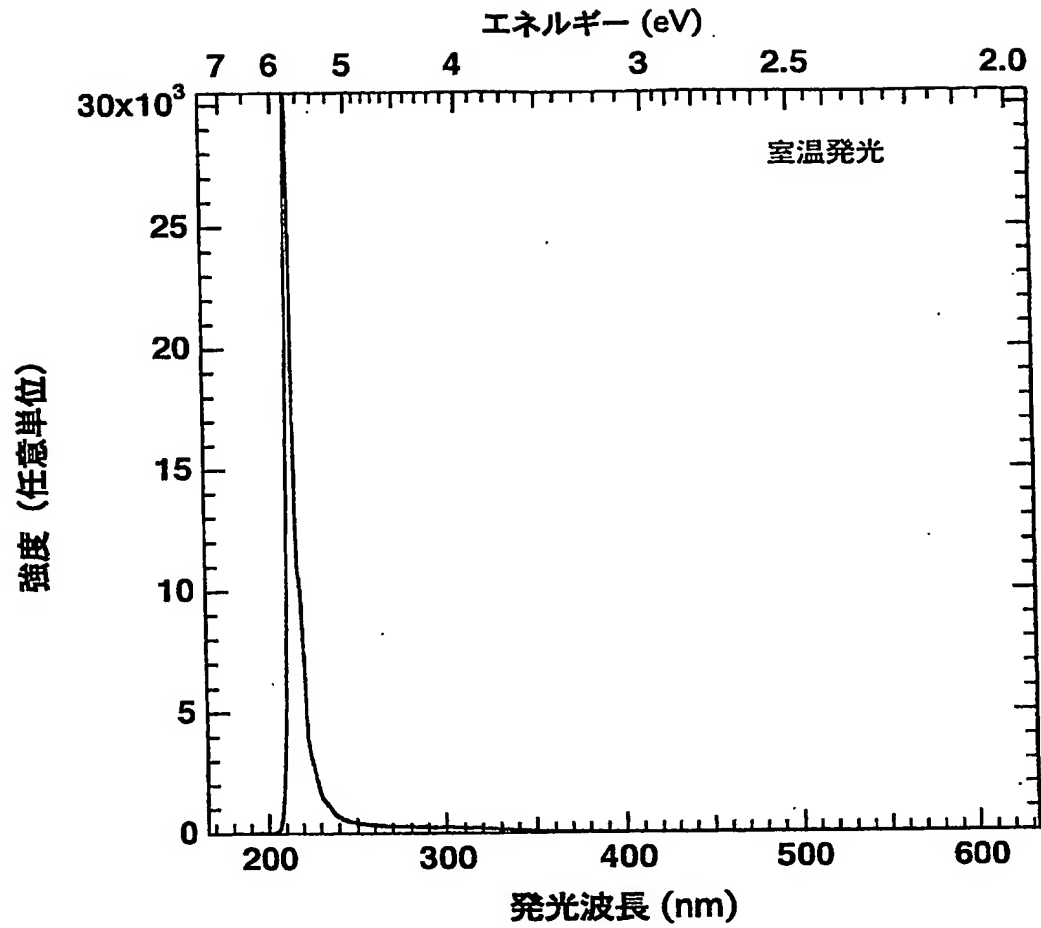
本発明は、これまで困難であった 200 nm 近辺の発振波長をもつ小型の高出力の深紫外線固体発光素子、小型固体レーザを実現することが可能となった。小型で高出力深紫外線固体発光素子、ならびに同固体レーザの重要性は極めて高く、これを求める要望が各種技術分野において極めて高く、多岐に亘っている。例示するだけでも、半導体分野（フォトリソグラフィの高細密化）、情報分野（次世代大容量光ディスク）、医療・生体分野（眼科治療、DNA 切断など）、環境分野（殺菌等）など多岐にわたり、これらの分野において利用され、その発展に大いに寄与するものと期待される。

【図面の簡単な説明】

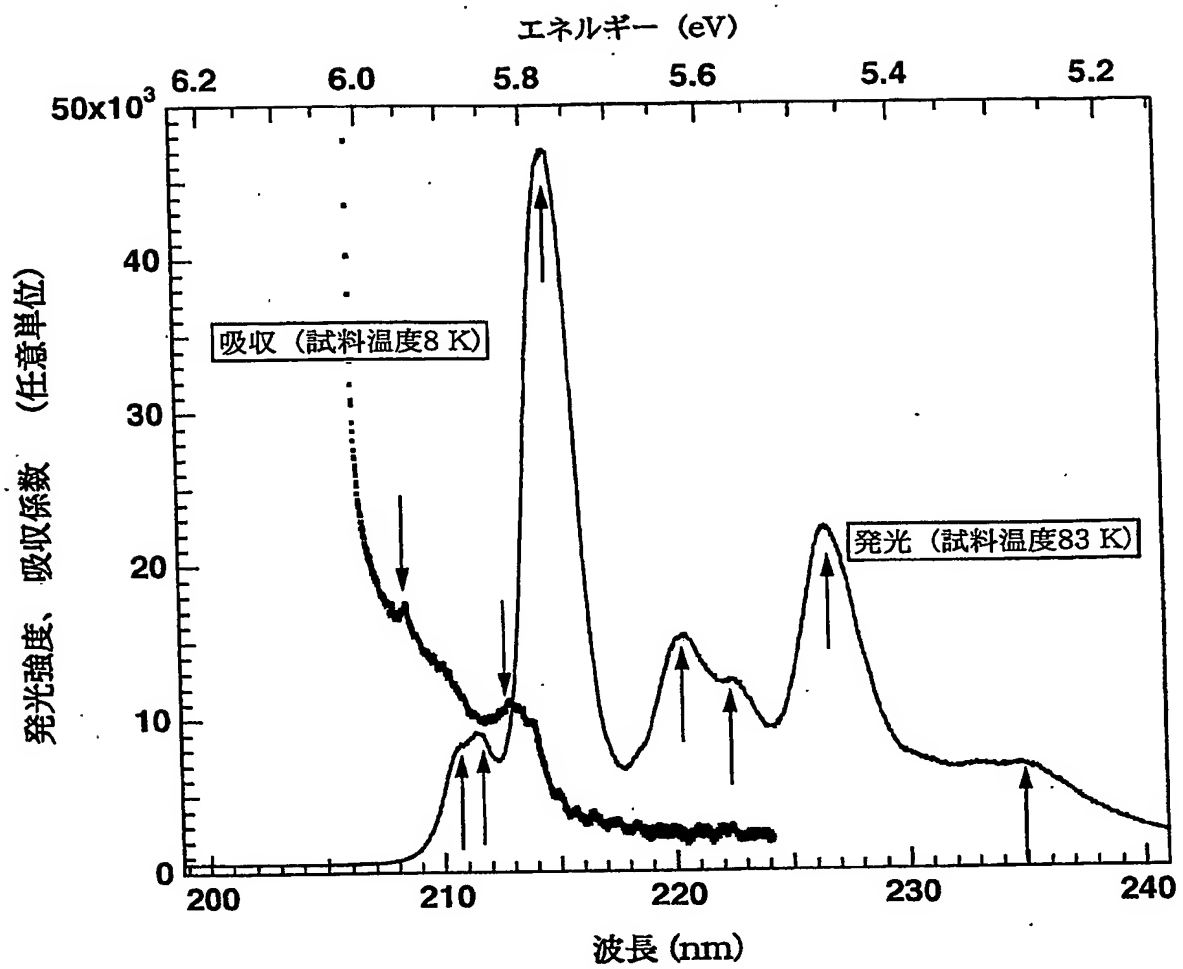
【0025】

- 【図 1】室温での電子線励起発光スペクトルの一例を示す図
- 【図 2】低温での吸収スペクトルと電子線励起発光スペクトルを示す図
- 【図 3】電子線励起によるレーザ発振スペクトルを示す図
- 【図 4】電子線励起によるレーザ発振スペクトルの励起電流依存性を示す図
- 【図 5】電子線励起による発光強度の励起電流依存性を示す図
- 【図 6】光取り出し面と異なる面から励起する態様を示す図
- 【図 7】低温（83 K）での電子線励起発光スペクトルを示す図
- 【図 8】電子顕微鏡の加速電子線を利用した電子線励起により平行平板試料よりレーザ光を取り出す模式図

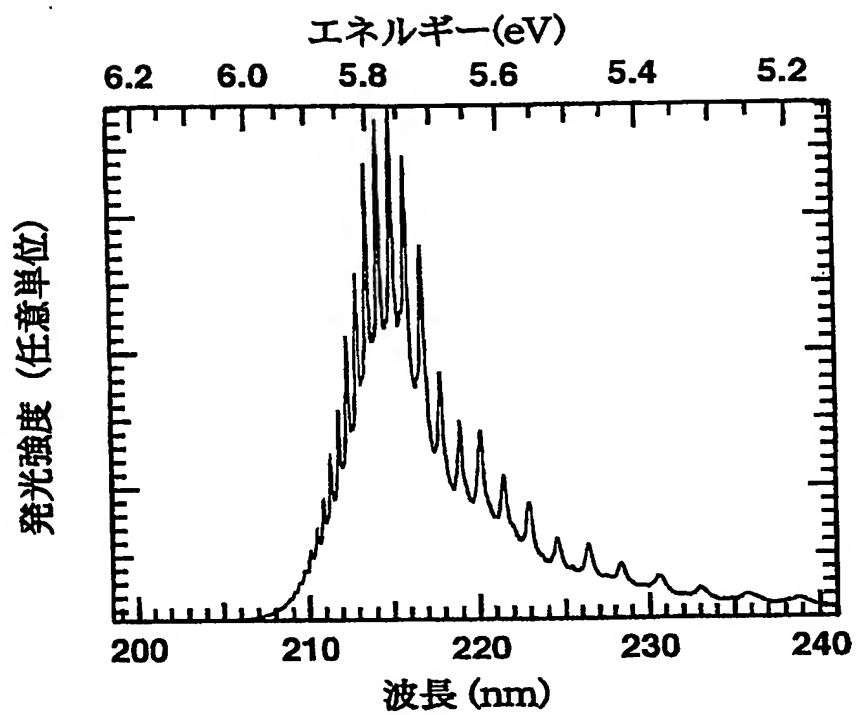
【書類名】 図面
【図 1】



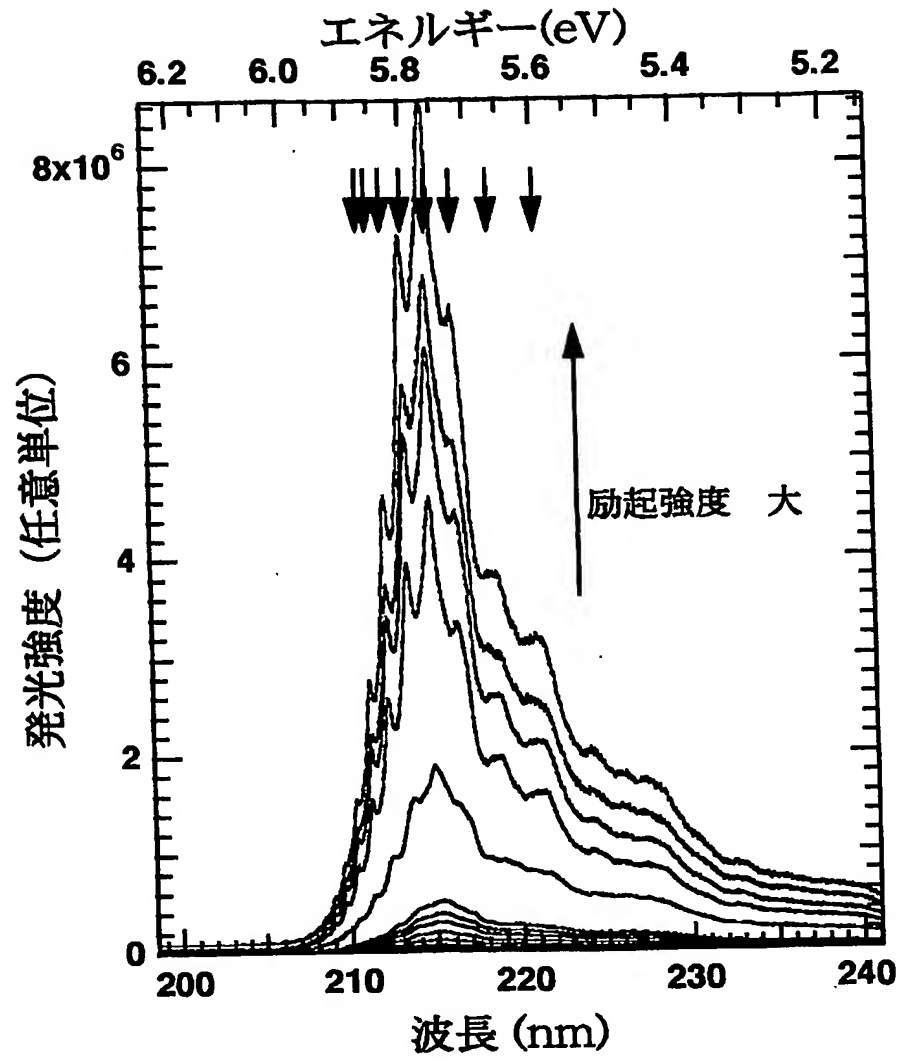
【図 2】



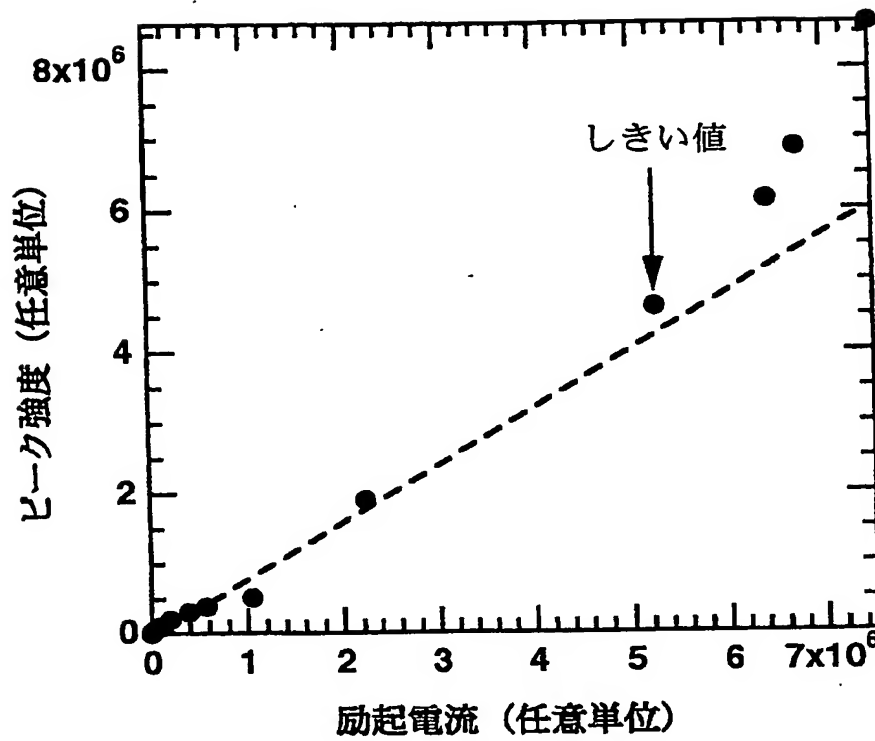
【図 3】



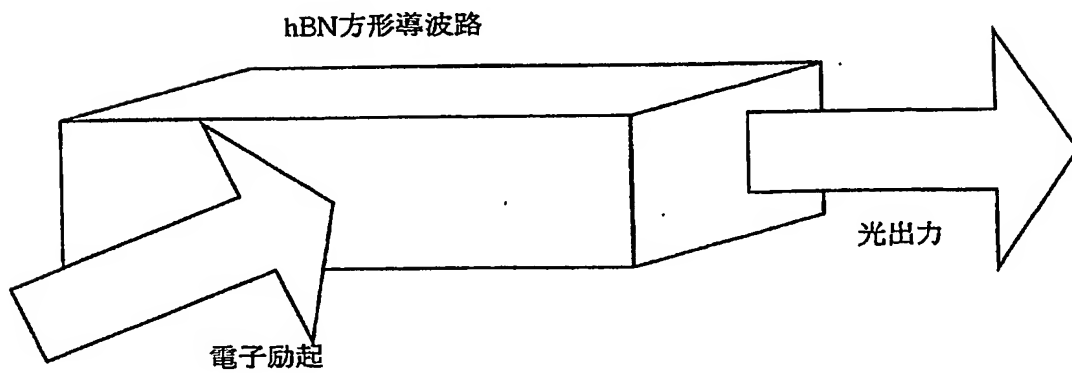
【図 4】



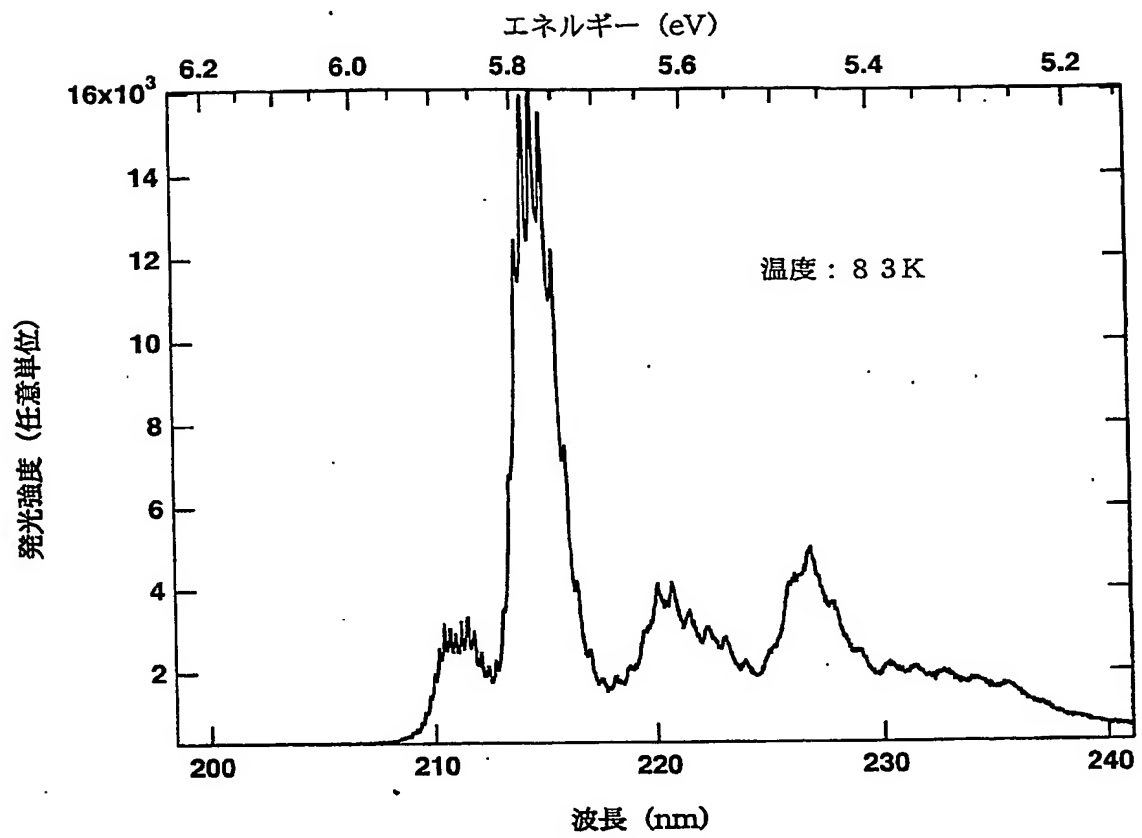
【図5】



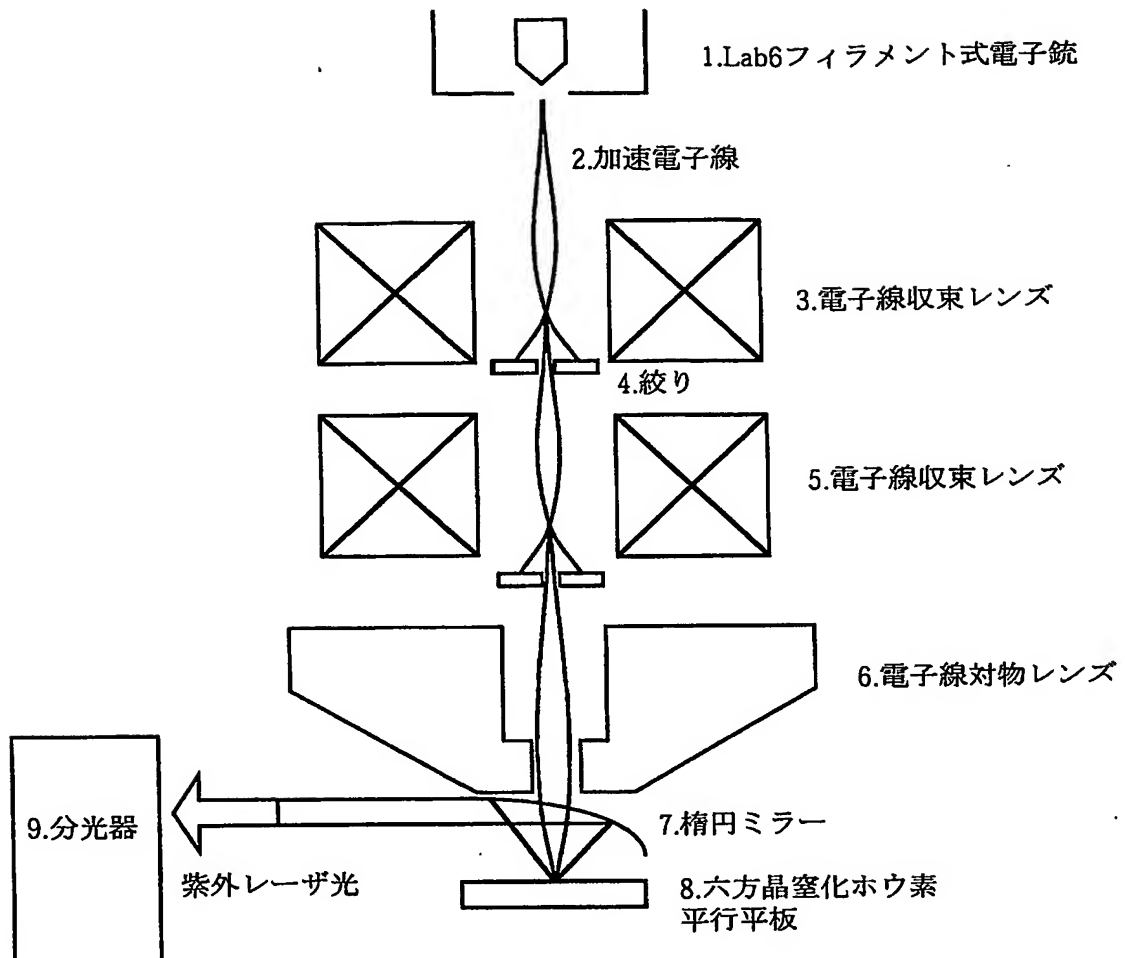
【図6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 近年、深紫外領域の光を発光する固体発光素子あるいはこれを利用した固体レーザーが求められている。

【解決手段】 高純度六方晶窒化ホウ素単結晶を直接型半導体固体発光素子として使用し、該結晶に電子線を照射して励起することによって、深紫外領域 2 1 5 n m の光を発生し、あるいはこれを共振して深紫外レーザー光を発生させる。

【選択図】 図 6

特願 2 0 0 4 - 0 3 5 5 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 1 0 2 3 2 3 8]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 4 月 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

氏 名

独立行政法人物質・材料研究機構